Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004386

International filing date: 07 March 2005 (07.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-068008

Filing date: 10 March 2004 (10.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日 本 国 特 許 庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

2004年 3月10日 Date of Application:

願 番 号

特願2004-068008 Application Number:

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

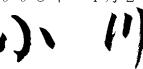
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is JP2004-068008

出 願 人

松下電工株式会社 Applicant(s): 住友化学株式会社

> 2005年 4月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願 【整理番号】 03P00657 【提出日】 平成16年 3月10日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 H05K 1/03 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 【氏名】 池川 直人 【発明者】 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内 【氏名】 岡本 敏 【特許出願人】 【識別番号】 000005832 【氏名又は名称】 松下電工株式会社 【特許出願人】 【識別番号】 000002093 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社 【代理人】 【識別番号】 100087767 【弁理士】 【氏名又は名称】 西川 患清 【電話番号】 0.6 - 6.345 - 7.777【選任した代理人】 【識別番号】 100085604 【弁理士】 森 厚夫 【氏名又は名称】 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 053420 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 【物件名】 図面 【物件名】 要約書

【包括委任状番号】 9004844

【書類名】特許請求の範囲

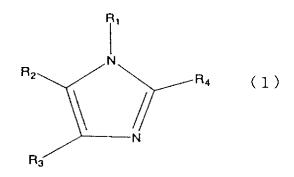
【請求項1】

プラズマ処理された樹脂基板の表面に物理蒸着法で金属層が被覆形成された成形回路基板であって、樹脂基板は、液晶性ポリエステル100質量部に対して、分子中にエチレン単位を50~99.9質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルエーテル単位の少なくとも一方のエポキシ基含有エチレン単位を0.1~30質量%含むエポキシ基含有エチレン共重合体が0.1~25質量部配合された樹脂組成物を成形して得られたものであることを特徴とする成形回路基板。

【請求項2】

上記液晶性ポリエステルは、芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つのフェノール性水酸基を脂肪酸無水物でアシル化したアシル化物と、芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つとを、式(1)で表されるイミダゾール化合物の存在下、エステル交換して重縮合することによって得られたものであることを特徴とする請求項1に記載の成形回路基板。

【化1】



(式(1)中、R $_1$ ~R $_4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は、炭素数 1~4のアルキル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、炭素数 1~4のシアノアルキル基、炭素数 1~4のシアノアルコキシ基、カルボキシル基、アミノ基、炭素数 1~4のアミノアルコキシ基、フェニル基、ベンジル基、フェニルプロピル基、フォルミル基から選ばれる基を示す)

【請求項3】

エポキシ基含有エチレン共重合体は、分子中にエチレン単位を80~95質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルエーテル単位の少なくとも一方を5~15質量%含むものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の成形回路基板

【請求項4】

樹脂基板には、プラズマ処理の前に、液晶性ポリエステルの流動開始温度より20~120℃低い温度で熱処理が不活性ガス雰囲気下で施されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の成形回路基板。

【請求項5】

樹脂基板は、繊維径 $6\sim15\mu$ m、アスペクト比 $5\sim50$ の繊維状フィラーが含有された樹脂組成物を成形して得られたものであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の成形回路基板。

【請求項6】

樹脂基板は、液晶性ポリエステル100質量部に対してウィスカが20~235質量部含有された樹脂組成物を成形して得られたものであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の成形回路基板。

【請求項7】

樹脂基板は、液晶性ポリエステル100質量部に対して板状無機フィラーが10~40質量部含有された樹脂組成物を成形して得られたものであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の成形回路基板。

【請求項8】

金属層にレーザ照射をすることによって回路形成がなされていることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の成形回路基板。

【書類名】明細書

【発明の名称】成形回路基板

【技術分野】

[0001]

本発明は、液晶性ポリエステル系の樹脂基板からなる成形回路基板に関するものである

【背景技術】

[00002]

液晶性ポリエステルは、耐熱性や耐薬品性、低線膨張率、難燃性、機械的強度、弾性率などに優れ、さらには電気的特性にも優れているため、電子部品や機械部品等の広い分野で利用されている。特にエレクトロニクス分野で関連の深いはんだ耐熱性については、液晶性ポリエステルはプラスチックの中で最高の部類に位置する。

[0003]

液晶性ポリエステルの特徴は、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートとは異なって、溶融状態でも分子の配向がみられ、配向した分子の絡み合いが少なく、わずかなせん断を受けるだけで一方向に配向して、液状でも結晶性を示すいわゆる液晶性を示すところにある。そして温度を下げても溶融状態における分子の配向がそのまま固定され、これによって例えば薄肉流動性などの成形加工性、強度や弾性率などの力学的特性、寸法安定性、耐熱性などの種々の優れた特性が発現されるものである。また成形加工性に優れることも相俟って、液晶性ポリエステルを成形して得られる樹脂基板はMIDなどの立体回路基板として用いることも行なわれている。

 $[0\ 0\ 0\ 4\]$

しかし、液晶性ポリエステルは耐熱性や耐薬品性に優れていることからわかるように、分子鎖が極めて剛直で直線状であり、化学的に極めて不活性であるため、プラズマ処理等による表面改質がなされ難い。そのため、液晶性ポリエステルを成形して得た樹脂基板にプラズマ処理を施した後、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的蒸着法(PVD法)で樹脂基板の表面に金属層を形成する場合、0.2~0.25N/mm程度の低い密着強度しか得られず、実用に供することはできないものであった。

[0005]

そこで、液晶性ポリエステルを成形して作製した樹脂基板に回路形成用の金属層を被覆する場合、金属層との密着性を高く得るために、樹脂基板の表面を化学的にあるいは物理的に粗面化することが行なわれている。例えば、特許文献1には、液晶性ポリエステルを成形して得た樹脂基板をエッチング処理した後、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着のいずれかの方法で表面金属被覆処理するようにした技術が開示されている。また特許文献2には、液晶性ポリエステルを成形して得た樹脂基板を、真空槽内で表面温度60℃以上となるように加熱しながらスパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着のいずれかの方法で表面金属被覆処理するようにした技術が開示されている。

【特許文献1】特公平7-24328号公報

【特許文献2】特許第2714440号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

前者の特許文献1のものは、エッチング処理を行なうことによって樹脂基板の表面を粗面化し、粗面の凹凸への金属層の機械的投錨効果に基づいて密着力を得ようとするものである。しかし、樹脂基板の表面を粗化すると、樹脂基板の表面に形成する回路の精密細線化が困難になり、回路のライン幅0.25mm、隣り合う回路間のスペース幅0.25mm程度が限界になって、例えばライン幅0.03mm、スペース幅0.03mmのようなファインバターンの回路を形成することはできないという問題があった。

 $[0\ 0\ 0\ 7\]$

また後者の特許文献2のものでは、樹脂基板を表面温度60℃以上に加熱しながら表面

金属被覆処理を行なっても、樹脂基板と金属層との間には化学的結合が存在しないので、 金属層の高い密着性を得ることは困難であり、特に熱負荷を受けた後の密着性に問題を有 するものであった。

[0008]

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、液晶性ポリエステルの優れた耐熱性、機械的特性、電気的特性を保持しつつ、表面の粗面化を行なう必要なく、回路密着性に優れた成形回路基板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

[0009]

本発明の請求項1に係る成形回路基板は、プラズマ処理された樹脂基板の表面に物理蒸着法で金属層が被覆形成された成形回路基板であって、樹脂基板は、液晶性ポリエステル100質量部に対して、分子中にエチレン単位を50~99.9質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルエーテル単位の少なくとも一方のエポキシ基含有エチレン単位を0.1~30質量%含むエポキシ基含有エチレン共重合体が0.1~25質量部配合された樹脂組成物を成形して得られたものであることを特徴とするものである。

$[0\ 0\ 1\ 0\]$

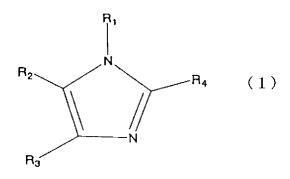
この発明によれば、液晶性ポリエステルに配合したエポキシ基含有エチレン共重合体によって、樹脂基板の表層の靭性が向上し、樹脂基板と金属層との密着性を向上することができ、また熱負荷後の金属層の密着性を安定させることができるものであり、樹脂基板の表面の粗面化を行なう必要なく、回路密着性に優れた成形回路基板を得ることができるものである。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

また請求項2の発明は、請求項1において液晶性ポリエステルは、芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つのフェノール性水酸基を脂肪酸無水物でアシル化したアシル化物と、芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つとを、式(1)で表されるイミダゾール化合物の存在下、エステル交換して重縮合することによって得られたものであることを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

【化2】



$[0\ 0\ 1\ 3]$

(式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、炭素数 $1 \sim 4$ のシアノアルキル基、炭素数 $1 \sim 4$ のシアノアルコキシ基、カルボキシル基、アミノ基、炭素数 $1 \sim 4$ のアミノアルコキシ基、フェニル基、ベンジル基、フェニルプロピル基、フォルミル基から選ばれる基を示す)

この発明によれば、樹脂基板と金属層との密着性を向上する効果を高く得ることができ、より一層回路密着性に優れた成形回路基板を得ることができるものである。

$[0 \ 0 \ 1 \ 4]$

また請求項3の発明は、請求項1又は2において、エポキシ基含有エチレン共重合体は、分子中にエチレン単位を80~95質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位

と不飽和 グリシジルエーテル単位の少なくとも一方を 5 ~ 1 5 質量 % 含むものであることを特徴とする。

[0015]

この発明によれば、エポキシ基含有エチレン共重合体の配合による樹脂基板の耐熱性低下を防いで、耐熱性に優れた成形回路基板を得ることができ、熱負荷後の金属層の密着性を安定させるなど樹脂基板と金属層との密着性を一層向上することができるものである。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

また請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかにおいて、樹脂基板には、プラズマ処理の前に、液晶性ポリエステルの流動開始温度より20~120℃低い温度で熱処理が不活性ガス雰囲気下で施されていることを特徴とするものである。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

このような熱処理によって、回路密着性の他に、樹脂基板の誘電正接を低下させる効果を得ることができ、高周波特性等に優れた成形回路基板を得ることができるものである。

[0018]

また請求項5の発明は、請求項1乃至4のいずれかにおいて、樹脂基板は、繊維径 $6\sim15~\mu$ m、アスペクト比 $5\sim5~0$ の繊維状フィラーが含有された樹脂組成物を成形して得られたものであることを特徴とするものである。

$[0\ 0\ 1\ 9\]$

この発明によれば、金属層との密着性を確保しつつ繊維状フィラーで樹脂基板の強度を 高めることができ、樹脂基板にウェルドラインがあってもクラックが発生することを防ぐ ことができるものである。

[0020]

また請求項6の発明は、請求項1乃至5のいずれかにおいて、樹脂基板は、液晶性ポリエステル100質量部に対してウィスカが20~235質量部含有された樹脂組成物を成形して得られたものであることを特徴とするものである。

$[0\ 0\ 2\ 1\]$

この発明によれば、金属層との密着性を確保しつつ、樹脂基板の線膨張率を抑制することができ、樹脂基板の寸法安定性を高めることができるものである。

[0022]

また請求項7の発明は、請求項1乃至6のいずれかにおいて、樹脂基板は、液晶性ポリエステル100質量部に対して板状無機フィラーが10~40質量部含有された樹脂組成物を成形して得られたものであることを特徴とするものである。

[0023]

この発明によれば、金属層との密着性を確保しつつ、樹脂基板の異方性を抑制することができ、樹脂基板の寸法安定性を高めることができるものである。

[0024]

また請求項8の発明は、請求項1乃至7のいずれかにおいて、金属層にレーザ照射をすることによって回路形成がなされていることを特徴とするものである。

[0025]

この発明によれば、樹脂基板に対する金属箔の密着性を低下させないで回路部以外の金属層を除去して回路形成をすることができるものであり、しかも樹脂基板は粗面化を行なう必要がなく表面平滑であるうえに、レーザ照射によるパターニングで、ファインパターンの回路形成を容易に行なうことができるものである。

【発明の効果】

[0026]

本発明によれば、液晶性ポリエステルに配合したエポキシ基含有エチレン共重合体によって、樹脂基板の表層の靭性が向上し、樹脂基板と金属層との密着性を向上することができ、また熱負荷後の金属層の密着性を安定させることができる。この結果、表面の粗面化を行なう必要なく、回路密着性に優れた成形回路基板を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0027]

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

[0028]

本発明において液晶性ポリエステルとしては、特に限定されるものではないが、光学的 異方性を有する溶融相を形成する芳香族骨格からなるものであり、芳香族ジオールと芳香 族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つのフェノール性水酸基を脂肪酸無水 物でアシル化したアシル化物と、芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸から 選ばれる少なくとも一つとを、エステル交換して重縮合することによって得られたものが 好ましい。

[0029]

ここで、上記の芳香族ジオールとしては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 、ハイドロキノン、レゾルシン、メチルハイドロキノン、クロロハイドロキノン、アセト キシハイドロキノン、ニトロハイドロキノン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5 ージヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナ フタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロバン、2,2-ビス(4-ヒドロキシー3,5-ジメチルフェニル)プロバン、2, 2 -ビス(4 -ヒドロキシ-3,5 -ジクロロフェニル)プロパン、2,2 -ビス(4 -ヒドロキシー3-メチルフェニル)プロバン、2,2-ビス(4-ヒドロキシー3-クロロフェニル)プロパン、ビスー(4ーヒドロキシフェニル)メタン、ビスー(4ーヒドロ キシー3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビスー(4-ヒドロキシー3,5-ジクロロ フェニル)メタン、ビスー(4ーヒドロキシー3,5ージブロモフェニル)メタン、ビス 一(4 一ヒドロキシー3 一メチルフェニル)メタン、ビスー(4 一ヒドロキシー3 一クロ ロフェニル) メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビスー (4ーヒドロキシフェニル)ケトン、ビスー(4ーヒドロキシー3,5ージメチルフェニ ル)ケトン、ビスー(4ーヒドロキシー3,5ージクロロフェニル)ケトン、ビスー(4 ーヒドロキシフェニル)スルフィド、ビスー(4ーヒドロキシフェニル)スルホン等を挙 げることができる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて用い るようにしてもよい。そしてこれらの中でも、4,4'ージヒドロキシビフェニル (後 記で(C1)と略記)、ハイドロキノン(後記で(C2)と略記)、レゾルシン(後記で (C3)と略記)、2,6-ジヒドロキシナフタレン(後記で(C4)と略記)、2,2 ービス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(後記で(C5)と略記)、ビスー(4-ヒ ドロキシフェニル)スルホン(後記で(C6)と略記)が、入手の容易性のうえから好ま しい。

[0030]

また上記の芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、パラヒドロキシ安息香酸、メタヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシー6-ナフト工酸、2-ヒドロキシー3-ナフト工酸、1-ヒドロキシー4-ナフト工酸、4-ヒドロキシー4 '-カルボキシジフェニルエーテル、2 , 6-ジクロローバラヒドロキシ安息香酸、2-クロローバラヒドロキシ安息香酸、2 , 6-ジフルオローバラヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシー4 '-ビフェニルカルボン酸等を挙げることができる。これらは1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせて用いるようにしてもよい。そしてこれらの中でも、パラヒドロキシ安息香酸(後記に(A1)と略記)、2-ヒドロキシー6-ナフト工酸(後記に(A2)と略記)が入手の容易性のうえから好ましい。

$[0\ 0\ 3\ 1\]$

さらに上記の芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6ーナフタレンジカルボン酸、1,5ーナフタレンジカルボン酸、4,4'ービフェニルジカルボン酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸、ジフェニルエーテルー4,4'ージカルボン酸、ジフェニルスルホンー4,4'ージカルボン酸、ジフェニルケトンー4,4'ージカルボン酸、2,2'ージフェニルプロバンー4,4'ージカルボン酸等を挙げることができる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて用いるよ

うにしてもよい。そしてこれらの中でも、テレフタル酸(後記に(B1)と略記)、イソフタル酸(後記に(B2)と略記)、2,6ーナフタレンジカルボン酸(後記に(B3)と略記)が入手の容易性のうえから好ましい。

[0032]

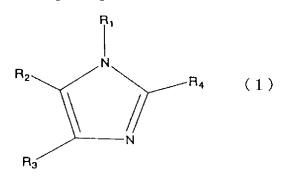
また、芳香族ジオールや芳香族ヒドロキシカルボン酸のフェノール性水酸基と反応してアシル化する脂肪酸無水物としては、特に限定されるものではないが、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ピバル酸、無水2エチルヘキサン酸、無水モノクロル酢酸、無水ジクロル酢酸、無水トリクロル酢酸、無水モノブロモ酢酸、無水ジブロモ酢酸、無水トリブロモ酢酸、無水モノフルオロ酢酸、無水ジフルオロ酢酸、無水ドリフルオロ酢酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水βーブロモプロピオン酸等を用いることができる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いても良い。これらのなかでも、価格と取り扱い性の点で、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸が好ましく、より好ましくは、無水酢酸である。

[0033]

上記のように芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つのフェノール性水酸基を脂肪酸無水物でアシル化したアシル化物と、芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つとを、エステル交換して重縮合させるにあたって、この反応を式(1)で表されるイミダゾール化合物の存在下で行なわせるようにするのが好ましい。イミダゾール化合物の存在下で反応させて得られる液晶性ポリエステルは、金属との密着性がより向上するものである。

[0034]

【化3】



[0035]

(式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、炭素数 $1 \sim 4$ のシアノアルキル基、炭素数 $1 \sim 4$ のアミノアルコキシ基、カルボキシル基、アミノ基、炭素数 $1 \sim 4$ のアミノアルコキシ基、フェニル基、ベンジル基、フェニルプロピル基、フォルミル基から選ばれる基を示す)

[0036]

式(1)で表されるイミダゾール化合物として特に好ましいのは、式(1)中の R_1 が 炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基、 $R_2 \sim R_4$ が水素原子であるイミダゾール化合物である。 さらに入手の容易性の点で、1 ーメチルイミダゾール、2 ーメチルイミダゾールが最も好ましい。

[0037]

そして上記のように芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つのフェノール性水酸基を脂肪酸無水物でアシル化したアシル化物と、芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つとを、エステル交換して重縮合させるにあたって、前者と後者の仕込み量は、前者の芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸のフェノール性水酸基の量が、後者の芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸のカルボキシル基に対する水酸基の当量数で $0.8 \sim 1.2$ となるように設定するのが好ましい。またエステル交換の反応は、 $130 \sim 400$ $\mathbb C$ の範囲で、 $0.1 \sim 50 \mathbb C / \mathcal O$ の割合で昇温しながら行なわせることが好ましく、 $150 \sim 350 \mathbb C$ の範囲で、 $0.3 \sim 5 \mathbb C / \mathcal O$ の割合で昇温しながら行なわせることがより好ましい。この反応は、例えば回分装置、連続装置等を用いて行うことができる。

[0038]

ここで、上記の芳香族ジオールや芳香族ヒドロキシカルボン酸のアシル化物としては、反応器内でフェノール性水酸基を脂肪酸無水物でアシル化することによって調製したものを用いるか、フェノール性水酸基が既にアシル化されたアシル化物、すなわち脂肪酸とのエステルを用いることができる。芳香族ジオールや芳香族ヒドロキシカルボン酸に対する脂肪酸無水物の仕込み量は、フェノール性水酸基に対する当量数で、 $1.0 \sim 1.2$ 倍となる量が好ましく、さらに好ましくは $1.05 \sim 1.1$ 倍である。脂肪酸無水物の量が、フェノール性水酸基に対する当量数で1.06 倍未満の場合には、アシル化時の平衡が脂肪酸無水物側にずれて液晶性ポリエステルへの重合時に原料が昇華し、反応系が閉塞し易くなる。逆に1.26 を超える場合には、得られる液晶性ポリエステルの着色が著しくなるので好ましくない。アシル化反応させる際の反応条件は、 $130 \sim 180$ の温度で300 ので好ましくない。アシル化反応させる際の反応条件は、 $130 \sim 180$ の温度で300 ので好ましくない。アシル化反応させる際の反応条件は、 $130 \sim 180$ の温度で300 のがより好ましい。この反応は、例えば回分装置、連続装置等を用いて行うことができる

[0039]

また上記のようにアシル化された脂肪酸のエステルとカルボン酸とをエステル交換反応させる際に、平衡をずらしてエステル交換反応を促進するために、副生する脂肪酸と未反応の脂肪酸無水物は蒸発させて系外へ留去するのが好ましい。このとき留出する脂肪酸の一部を還流させて反応器に戻すことによって、脂肪酸と同伴して蒸発または昇華する原料成分を凝縮または逆昇華し、脂肪酸に溶解させて反応器に戻すようにすることができる。

[0040]

また、エステル交換反応に際して添加する式(1)のイミダゾール化合物の添加量は、原料仕込みに用いる上記の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸の合計100質量部に対して、0・005~1質量部、特に、色調、生産性の点から0・05~0・5質量部の割合となるように設定することが好ましい。添加量が0・005質量部未満では、イミダゾール化合物を添加して反応させることによる金属との密着性向上の効果を十分に得ることができず、逆に1質量部を超えると反応の制御が困難になるので好ましくない。このイミダゾール化合物は、少なくともエステル交換する際の一時期に反応系に存在しておれば良く、その添加時期は任意であり、エステル交換して重縮合を行なう直前又は途中に添加することができる。

$[0\ 0\ 4\ 1]$

上記のエステル交換による重合反応においてエステル化及び重合速度を増加させる目的で、必要に応じて、触媒を使用することができる。このような触媒としては、酸化ゲルマニウムのようなゲルマニウム化合物、蓚酸第一スズ、酢酸第一スズ、ジアルキルスズ酸化

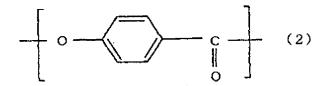
物、ジアリールスズ酸化物のようなスズ化合物、二酸化チタン、チタンアルコキシド、アルコキシチタンケイ酸類のようなチタン化合物、三酸化アンチモンのようなアンチモン化合物、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸第一鉄のような有機酸の金属塩、トリフッ化ホウ素や、塩化アルミニウムのようなルイス酸類、アミン類、アミド類、塩酸、硫酸などの無機酸などを挙げることができる。

[0042]

上記のようにして調製される本発明の液晶性ポリエステルは、光学的異方性を有する溶融相を形成する芳香族環骨格からなるものであり、耐熱性及び耐衝撃をバランス良く有するように、次の式(2)で表される繰り返し単位を少なくとも30モル%含むことが好ましい。また液晶性ポリエステルの分子量は特に限定されるものではないが、重量平均分子量で10000~5000の範囲のものが好ましい。

[0043]

【化4】



[0044]

また上記のようにして調製される本発明の液晶性ポリエステルは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールに基づく繰り返し単位の組み合わせが、次の(a)~(f)のものが好ましい。

(a):上記(A1)に基づく構造単位と、上記(B1)に基づく構造単位、又は上記(B1)及び(B2)の混合物に基づく構造単位と、上記(C1)に基づく構造単位との組み合わせ、

(b):上記(a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記(C1)に基づく構造単位の一部または全部を上記(C2)に基づく構造単位に置き換えたもの、

(c) :上記(a) の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記(C 1) に基づく構造 単位の一部または全部を上記(C 3) に基づく構造単位に置き換えたもの、

(d):上記(a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記(Cl)に基づく構造単位の一部または全部を上記(C4)に基づく構造単位に置き換えたもの、

(e):上記(a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記(C1)に基づく構造単位の一部または全部を上記(C4)及び(C5)の混合物に基づく構造単位に置き換えたもの、

(f):上記(a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記(A1)に基づく構造単位の一部または全部を上記(A2)に基づく構造単位に置き換えたもの。

[0045]

次に、エポキシ基含有エチレン化合物について説明する。本発明で用いるエポキシ基含有エチレン共重合体は、分子中にエチレン単位を50~99.9質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルエーテル単位の少なくとも一方を0.1~30質量%を含むものが好ましい。これらの単位の他に、必要に応じてエチレン系不飽和エステル単位を含むことができ、エチレン系不飽和エステル単位は50質量%以下であることが好ましい。

[0046]

エポキシ基含有エチレン共重合体を配合することによる樹脂基板の耐熱性低下や靭性低下を防いで、高い耐熱性や靭性を得るためには、分子中にエチレン単位を $80\sim95$ 質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルエーテル単位の少なくとも一方を $5\sim15$ 質量%含むエポキシ基含有エチレン共重合体がより好ましい。エポキシ基含有エチレン共重合体中のエチレン単位が80質量%未満であると、特に上記のように50質量%未満であると、耐熱性や靭性の低下を防ぐ効果を十分に得ることができない

。また液晶性ポリエステルにエポキシ基含有エチレン共重合体を配合して後述のように金属層の密着性を高めるためには、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルエーテル単位の少なくとも一方が5質量%以上含有されていることが好ましく、少なくとも上記のように0.1質量%以上含有されている必要がある。

$[0\ 0\ 4\ 7]$

また上記の不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位あるいは不飽和グリシジルエーテル単位を与える化合物は、次の式(3)、式(4)で表されるものである。

[0048]

【化5】

(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~13の炭化水素基である)

$$R - X - CH_2 - CH - CH_2$$
 (4)

(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~13の炭化水素基であり、Xは

[0049]

具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2ーメチルアリルグリシジルエーテル、スチレンーpーグリシジルエーテル等を例示することができる。

$[0\ 0\ 5\ 0\]$

また、エポキシ基含有エチレン共重合体として、エチレン、不飽和カルボン酸グリシジルエステル又は不飽和グリシジルエーテル以外にエチレン系不飽和エステルが含まれる三元系以上の多元系共重合体を使用する場合、エチレン系不飽和エステル化合物としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等を挙げることができる。これらのなかでも特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

そしてエポキシ基含有エチレン共重合体は、通常、エチレン単位を与える化合物と、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位あるいは不飽和グリシジルエーテル単位を与える化合物と、及び必要に応じてエチレン系不飽和エステル単位を与える化合物を、ラジカル発生剤の存在下、500~4000気圧、100~300℃の条件で、適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる方法により製造することができるものである。

[0052]

本発明に使用されるエポキシ基含有エチレン共重合体として具体的には、例えばエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびグリシジルメチルアクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびグリシジルエチルアクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体などを挙げることができ、これらの中でもエチレン単位とグリシジルメタクリレートからなる共重合体が最も好ましい。

$[0\ 0\ 5\ 3]$

またエポキシ基含有エチレン共重合体は、そのメルトインデックス(MFR:JIS K7210、測定条件190℃、2.16 kg荷重)が0.5~100g/10分の範囲であることが好ましく、より好ましくは2~50g/10分である。メルトインデックスはこの範囲外であってもよいが、メルトインデックスが100g/10分を超えると、液晶性ポリエステルと混合した樹脂組成物を成形して得られる樹脂基板の機械物性が低下するおそれがあるので好ましくなく、逆に0.5g/10分未満の場合には液晶ポリエステルとの相溶性が劣るので好ましくない。

$[0\ 0\ 5\ 4]$

そして本発明において、液晶性ポリエステルにエポキシ基含有エチレン共重合体を配合することによって樹脂組成物を調製することができるものであり、この樹脂組成物を成形することによって、電気絶縁性の樹脂基板を得ることができるものである。エポキシ基含有エチレン共重合体は反応性の高い官能基を持つので、後述のプラズマ処理によって活性化され易い。従って、液晶性ポリエステルにエポキシ基含有エチレン共重合体を配合した樹脂組成物を成形して得た樹脂基板をプラズマ処理することによって、樹脂基板の表面を活性化して、樹脂基板に対する金属層の密着性を高く得ることができるものである。

[0055]

ここで、液晶性ポリエステルに対するエポキシ基含有エチレン共重合体の配合量は、液晶性ポリエステルやエポキシ基含有エチレン共重合体の種類などに応じて変動するが、液晶性ポリエステル100質量部に対してエポキシ基含有エチレン共重合体を $0.1\sim25$ 質量部の範囲に設定するのが好ましく、特に $5\sim25$ 質量部が好ましく、より好ましくは $10\sim20$ 質量部の範囲である。エポキシ基含有エチレン共重合体が5 質量部未満、特に0.1 質量部未満であると、本発明の目的である樹脂基板に対する金属層の密着性を高める効果を十分に得られないおそれがあり、逆に25 質量部を超えると、樹脂基板の耐熱性が大きく低下するおそれがあると共に、樹脂組成物の流動性が極端に低下して所望の形状の樹脂基板に成形することができないおそれがある。

[0056]

また、樹脂組成物に無機フィラーを配合することによって、樹脂基板に無機フィラーを含有させることができる。無機フィラーとしては特に限定されるものではないが、繊維状、針状、板状、粉末状、球状など各種の形態のものを用いることができる。

$[0\ 0\ 5\ 7]$

ここで、無機フィラーとして繊維状フィラーを用いると、樹脂基板を補強することができ、樹脂組成物を射出成形等して樹脂基板を作製するにあたって、樹脂基板にウェルドラインが生じても、ウェルドラインの箇所を繊維状無機フィラーで補強して、クラック等が生じることを防ぐことができるものである。樹脂組成物への繊維状無機フィラーの配合量は、5~500質量部の範囲に設定するのが好ましい。

[0058]

繊維状無機フィラーとしては、繊維径が $6\sim15\mu$ mで、且つアスペクト比(繊維長/繊維径)が $5\sim50$ のものが用いられるものである。繊維状無機フィラーの繊維径が 6μ m未満であると、フィラー自体の強度が低いために、樹脂組成物と混練する際や、樹脂組成物を成形する際の剪断作用で繊維状無機フィラーが破損し、補強効果を十分に得ることができない。また繊維状無機フィラーが繊維径が 15μ mを超えると、樹脂組とという問題もある。逆に繊維状無機フィラーの繊維径が 15μ mを超えることになり、樹脂組成の単位体積当たりの繊維状無機フィラーの繊維量が低下する。その結果、樹脂基板の単位体積当たりの繊維状無機フィラーの繊維量が低下する。その結果、樹脂基が大きくなって樹脂基板の平滑性が損なわれるおそれがあり、樹脂基板の表面に形成をおか大きくなって樹脂基板の平滑性が損なわれるおそれがあり、樹脂基板の表面に形成場合の、 $1C\mu$ で、対策の力になる。また繊維状無機フィラーのアスペクト比が 1π 0年の方と、繊維状無機フィラーのアスペクト比が 1π 1年の方と、繊維状無機フィラーのアスペクト比が 1π 1年の方ととを防ぐことを

とが難しくなる。逆に繊維状無機フィラーのアスペクト比が50を超えると、樹脂組成物を混練する際や、樹脂組成物を成形する際に、繊維同士の絡み合いが増えるため抵抗が増し、混練時に繊維状無機フィラーの充填量が低いレベルで限界を迎えることになると共に、射出成形において流動性の低下で成形性が悪くなるおそれがある。

[0059]

上記のような繊維状無機フィラーとしては、特に限定されるものではないが、ガラス繊維、炭素繊維などを挙げることができる。

[0060]

また、無機フィラーとしてウィスカを用いると、ウィスカは線膨脹率が小さいために、 樹脂基板の線膨脹率の低減効果を非常に高く得ることができ、樹脂基板の寸法安定性を向 上することができる。このため、樹脂基板を成形回路基板として用いてフリップチップ実 装を行なう場合、アンダーフィル樹脂を硬化させる際や、ICチップ実装後のリフロー工 程において樹脂基板が熱膨張することを抑制することができ、実装時のバンプ接合性を確 保して信頼性を高めることができるものである。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

ウィスカは径が 1μ m程度以下の細長い結晶物(ひげ状結晶)の針状無機フィラーであり、ウィスカとしては炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化亜鉛、アルミナ、チタン酸カルシウム、ホウ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ホウ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、マグネシウムオキシサルフェート等を用いることができる。特に、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸マグネシウム等のホウ酸塩を用いると、これらは線膨脹率が非常に小さいために、樹脂基板の線膨脹率の低減効果が非常に高くなことがでなく、樹脂基板の表層の強度が高まるので、樹脂基板と金属層との密着性を向上へできるとができるものであり、さらに成形回路基板に実装部品内からのノイズの発生ることができるものであり、チタン酸バリウム等のチタン酸塩を用いた、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム等のチタン酸塩を用いた、ホウ酸塩と同様に、樹脂基板と金属層との密着性を向上させることができるものである。

$[0\ 0\ 6\ 2\]$

また、無機フィラーとして針状結晶のウィスカを用いる場合、樹脂組成物を射出成形な どして樹脂基板を成形する際に、樹脂組成物の流れ方向とそれに直交する方向とで無機フ ィラーが配向することによる異方性が、繊維状フィラーなど繊維長の長いものに比べて緩 和されるものであり、樹脂基板の樹脂組成物の流れ方向とそれに直交する方向における線 膨張率や成形収縮率の差を小さくすることができるものである。このため、成形収縮率の 異方性に起因した成形反りや線膨張率の異方性に起因した加熱時の変形、なかでも面外方 向への反り変形(面外変形)が発生することを低減することができるものであり、成形時 の平面度(初期平面度)に優れると共に加熱による平面度の変化を小さくした樹脂基板を 得ることができるものである。例えば、樹脂組成物を成形して得られた樹脂基板を成形回 路基板として用いてフリップチップ実装を行なう場合、樹脂基板の成形反りは平面度を損 なうことになるので、実装時のバンプ接合(初期接合性)を確保することが困難になる。 このように熱変形はバンプの接合信頼性を低下させる要因になるが、ウィスカとして直径 $m \cdot 0 \cdot 5 \sim 5 \mu m$ 、長さが $1 \cdot 0 \sim 5 \cdot 0 \mu m$ の範囲のものを用いることによって、バンプ接 合性を向上して信頼性を安定化させることができるものである。また樹脂基板の表面に金 属層を形成するにあたって、このように樹脂基板の熱変形が小さいと、樹脂基板と金属層 との界面で大きな応力が発生することがなくなり、この金属層により形成される回路の密 着強度の低下を防いで、回路の導通信頼性を確保することができるものである。

$[0\ 0\ 6\ 3]$

また樹脂組成物へのウィスカの配合量は、液晶性ポリエステル 100質量部に対してウィスカが20~235質量部になるように設定するのが好ましい。ウィスカの配合量が2

0 質量部未満であると、樹脂基板の線膨張率を低くする効果を得ることができず、線膨張率は極端に大きくなる。そのため、例えば I C チップなどをフリップチップ実装する場合にバンプ接合に不良が生じるおそれがある。逆にウィスカの配合量が 2 3 5 質量部を超えると、樹脂組成物を押出機で混練・押出ししてペレットを作製する際に、押出しスクリューに噛み込んで行かず、ペレットを作製することができなくなるおそれがある。ウィスカの配合量が過剰になると、樹脂基板と金属層との密着性が阻害されるおそれもある。

$[0\ 0\ 6\ 4]$

また、無機フィラーとして板状無機フィラーを用いると、樹脂組成物を射出成形などして樹脂基板を成形する際に、樹脂組成物の流れ方向とそれに直交する方向とで無機フィラーが配向することによる異方性が、上記のウィスカを使用した場合よりもさらに小さくなり、樹脂基板の樹脂組成物の流れ方向とそれに直交する方向における線膨張率や成形収縮率の差がより小さくなると共に、さらに線膨張率の絶対値も小さくすることができるものである。このため、成形収縮率の異方性に起因した成形反りや線膨張率の異方性に起因した加熱時の変形、なかでも面外方向への反りの変形を一層低減することができるものであり、従って、バンプ接合性を向上して接合信頼性を安定化させる効果をより高く得ることができるものである。

[0065]

板状無機フィラーとしては、特に限定されるものではないが、タルク、マイカ、ガラスフレーク、モンモリロナイト、スメクタイトなどを用いることができる。板状無機フィラーの寸法は特に限定されるものではないが、平均長さが $1\sim80\mu$ mの範囲、より好ましくは $1\sim50\mu$ mであり、平均アスペクト比(長さ/厚み)が $2\sim60$ の範囲、より好ましくは $10\sim40$ である。平均長さが 1μ m未満であると、板状無機フィラーの添加による補強効果や変形防止効果が小さく、熱による樹脂基板の寸法変化が大きくなるおそれがあり、平均長さが 80μ mを超えると、板状無機フィラーの疎密な状態が発生するため、微視的にみて樹脂基板に対する金属層の密着力に分布が発生するおそれがある。またアスペクト比が2未満であると、板状無機フィラーの添加による補強効果や変形防止効果が小さく、熱による樹脂基板の寸法変化が大きくなるおそれがある。平均アスペクト比が60を超えると、板状無機フィラーの剛性が小さくなって、変形防止効果が小さくなり、熱による樹脂基板の寸法変化が大きくなるおそれがある。

[0066]

また樹脂組成物への板状無機フィラーの配合量は、液晶性ポリエステル100質量部に対して板状無機フィラーが10~40質量部になるように設定するのが好ましい。板状無機フィラーの配合量が10質量部未満であると、樹脂基板の線膨張率の異方性を小さく改良する効果を得ることができず、逆に板状無機フィラーの配合量が40質量部を超えると、樹脂基板と金属膜との密着性が低下するおそれがある。

[0067]

尚、上記の無機繊維フィラー、ウィスカ、板状無機フィラーは、単独で用いる他に、任意の組み合わせで併用するようにしてもよい。これらを併用すると、各無機フィラーが有する特性が組み合わされた相乗効果を得ることができるものである。

[0068]

そして、樹脂基板の表面に金属層を形成するにあたって、本発明ではまず樹脂基板の表面をプラズマ処理するが、このようなプラズマ処理を施す前に、液晶性ポリエステルの流動開始温度より $20\sim120$ C低い温度で樹脂基板を熱処理しておくことが好ましい。ここで、流動開始温度は、内径 $1\,\mathrm{mm}$ 、長さ $1\,0\,\mathrm{mm}$ のノズルをもつ毛細管レオメータを用い、 $1\,0\,0\,\mathrm{k}\,\mathrm{g}\,\mathrm{f}/\mathrm{c}\,\mathrm{m}^2$ (980N/cm²)の荷重下において、 $4\,\mathrm{C}/\mathrm{分}$ の昇温速度で加熱溶融体をノズルから押し出す時に、溶融粘度が $4\,8\,0\,0\,0\,\mathrm{s}$ ポイズを示す温度を意味する。(関連規格 $J\,I\,\mathrm{SK}\,6\,7\,1\,9\,-1977$)

この熱処理は残留酸素濃度が1%以下(特に0.5%以下)の窒素ガスなど不活性ガス雰囲気で行なうのが好ましく、加熱処理の時間は1時間以上であることが好ましい。加熱

処理の時間が長すぎると、樹脂基板に変質などが発生するおそれがあるので、加熱処理時間は $1\sim4$ 時間の間で設定するのが望ましい。

[0069]

このように、樹脂基板を流動開始温度よりも $20\sim120$ $\mathbb C$ 低い温度で熱処理を行なうことによって、金属層の密着性を一層高めることができ、特に樹脂基板の熱膨張率を低減できるので、熱負荷後の金属層の密着力の安定化がより高まるものである。またこのように金属層の密着性の他に、樹脂基板の誘電正接を低下させるという効果を得ることができるものであり、高周波特性等の電気的特性を高めることができるものである。熱処理の温度が液晶性ポリエステルの流動開始温度から120 $\mathbb C$ を引いた温度より低いと、熱処理による効果を十分に得ることができず、また熱処理の温度が液晶性ポリエステルの流動開始温度から20 $\mathbb C$ を引いた温度より高いと、熱処理の際に樹脂基板に反り等の変形が発生するおそれがある。

[0070]

$[0\ 0\ 7\ 1]$

プラズマ処理条件は上記のものに限定されるものではなく、樹脂基板の表面がプラズマ処理で過度に粗面化されない範囲で、任意に設定して行なうことができる。またプラズマの種類も特に限定されるものではないが、窒素プラズマ処理が好ましい。窒素プラズマでは、酸素プラズマ処理の場合のような、樹脂のエステル結合が切断されて炭酸ガスを脱離することが少ないので、樹脂基板の表層部の強度低下を抑制することができ、金属層の密着性が低下することを防ぐことができるものである。

$[0\ 0\ 7\ 2]$

そして上記のように樹脂基板をプラズマ処理した後、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティングなどから選ばれる物理蒸着法(PVD法)により、樹脂基板の表面に金属層を形成する。ここで、上記のように樹脂基板をチャンバー内でプラズマ処理した後、このチャンバー内を大気開放することなく、スパッタリングや真空蒸着やイオンプレーティングなどを連続プロセスで行なうのが好ましい。金属層を形成する金属としては、銅、ニッケル、金、アルミニウム、チタン、モリブデン、クロム、タングステン、スズ、鉛、黄銅、ニクロムなどの単体、あるいは合金を用いることができる。

$[0\ 0\ 7\ 3]$

スパッタリングとしては、例えばDCスパッタ方式を適用することができる。すなわち、まずチャンパー内に樹脂基板を配置した後、真空ポンプによりチャンパー内の圧力が 10^{-4} Pa以下になるまで真空引きし、この状態でチャンパー内にアルゴン等の不活性ガスを0.1 Paのガス圧になるように導入する。さらに500 Vの直流電圧を印加することによって、銅ターゲットをボンバードし、 $200\sim500$ nm程度の膜厚の銅などの金属層を樹脂基板の表面に形成することができるものである。

$[0 \ 0 \ 7 \ 4]$

また真空蒸着としては、例えば電子線加熱式真空蒸着方式を適用することができる。すなわちまず真空ポンプによりチャンバー内の圧力が 10^{-4} Pa以下になるまで真空引きを行なった後、 $400\sim800$ mAの電子流を発生させ、この電子流をるつぼの中の蒸着材料に衝突させて加熱すると蒸着材料が蒸発し、300 n m程度の膜厚の銅などの金属層を樹脂基板の表面に形成することができる。

[0075]

さらにイオンプレーティングで金属層を形成するにあたっては、例えば、まずチャンバー内の圧力を 10^{-4} Pa以下になるまで真空引きを行ない、上記の真空蒸着の条件で蒸着材料を蒸発させると共に、樹脂基板とるつぼの間に設けた誘導アンテナ部にアルゴン等の不活性ガスを導入し、ガス圧を $0.05\sim0.1$ Paとなるようにしてプラズマを発生させ、そして誘導アンテナに13.56 MHzの高周波で500 Wのバワーを印加すると共に、樹脂基板を載せている電極に所望のバイアス電圧になるように高周波を印加することによって、 $200\sim500$ nm程度の膜厚の銅などの金属層を樹脂基板の表面に形成することができるものである。

[0076]

上記のようにして物理蒸着法で樹脂基板の表面に金属層を形成するにあたって、樹脂基板の表面は上記のようにプラズマ処理によって化学的に活性化されており、樹脂基板の表面に対する金属層の密着性を高く得ることができるものである。樹脂基板の表面に物理蒸着法で金属層を形成するにあたって、プラズマ処理を行なわないで金属層によって回路形成することができる程度の密着力を得ることは困難であり、また液晶性ポリエステルからなる樹脂基板は単にプラズマ処理を行なっただけでは、回路形成することができる程度の密着力を得ることは困難である。そして本発明では、液晶性ポリエステルにエポキシ基含有エチレン共重合体を混合した樹脂組成物を成形した樹脂基板を用い、この樹脂基板をプラズマ処理することによって、樹脂基板の表面を活性化することができ、回路形成をすることができる程度の十分な密着力を得ることが可能になるのである。

[0077]

次に回路形成について説明する。まず上記のように樹脂基板の表面に通常 $200\sim50$ 0 n m程度の厚みで銅などの金属層を形成し、そしてこの金属層で回路パターン形成をすることによって、成形回路基板として仕上げることができるものである。ここで、樹脂を三次元立体表面を有するように形成し、この立体表面に金属層を形成した後に回路パターン形成することによって、MID等の立体回路基板として仕上げることができる。すなわち、のである。回路パターン形成は例えばレーザ法によって行うことができる。すなわち、の形成部分と回路非形成部分との境界に沿って金属層にレーザ光を照射し、この境界部分の金属層を除去することによって、回路形成部分の金属層に通電して銅などの電解メッキを施して厚付けし、 $5\sim20$ μ m程度の厚みの導電層にする。次にソフトエッチング処理をして、回路非形成部分に残る金属層を除去すると共に、電解メッキを施した回路形成部分は残存させることによって、所望のパターン形状の回路を形成した成形回路基板を得ることができるものである。この回路の表面には、さらにニッケルメッキや金メッキ等の導電層を数 μ m程度の厚みで設けるようにしてもよい。

【実施例】

[0078]

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

[0079]

(液晶性ポリエステルの合成例1)

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸を911g(6.6 モル)、4, 4, -ジヒドロキシビフェニルを409g(2.2 モル)、テレフタル酸を274g(1.65 モル)、イソフタル酸を91g(0.55 モル)及び無水酢酸を1235g(12.1 モル)、さらに1-メチル

イミダゾールを0.17g、それぞれ仕込んだ。そして反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で150かけて150でまで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。

[0808]

次に、さらに1-メチルイミダゾール1. 69gを加え、留出する副生酢酸、未反応の無水酢酸を留去しながら2時間50分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。内容物から得られた固形分を室温まで冷却し、粗粉砕機で粉砕後、窒素雰囲気下、室温から250℃まで1時間かけて昇温し、250℃から288℃まで5時間かけて昇温し、288℃で3時間保持し、固相で重合反応を進め、液晶性ポリエステルを得た。

[0081]

(液晶性ポリエステルの合成例2)

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸を911g(6.6 モル)、4,4 ージヒドロキシビフェニルを409g(2.2 モル)、テレフタル酸を274g(1.65 モル)、イソフタル酸を91g(0.55 モル)及び無水酢酸を1235g(12.1 モル)、それぞれ仕込んだ(イミダゾール化合物は使用せず)。そして反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で150 かけて150 でまで昇温し、温度を保持して3 時間還流させた。

[0082]

次に、留出する副生酢酸、未反応の無水酢酸を留去しながら2時間50分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。内容物から得られた固形分を室温まで冷却し、粗粉砕機で粉砕後、窒素雰囲気下、室温から250℃まで1時間かけて昇温し、250℃から278℃まで5時間かけて昇温し、278℃で3時間保持し、固相で重合反応を進め、液晶性ポリエステルを得た。

[0083]

また、エポキシ基含有エチレン共重合体として、以下の住友化学工業株式会社製「ボンドファースト(登録商標)」シリーズを使用した。なおMFR(メルトフローレート)は JIS-K7210に準拠し、190 \mathbb{C} 、2160 g 荷重の条件下で測定した値を示す。 (ボンドファースト(登録商標)BF-E)

エチレン-グリシジル メタクリレート共重合体 (グリシジル メタクリレート含有量 12 質量%: MFR=3g/10分)

(ボンドファースト(登録商標)BF-2C)

エチレン-グリシジル メタクリレート共重合体 (グリシジル メタクリレート含有量 6 質量%: MFR=3g/10分)

(ボンドファースト(登録商標)BF-7M)

エチレン-グリシジルメタクリレート-アクリル酸メチル共重合体(グリシジルメタクリレート含有量6質量%、アクリル酸メチル含有量30質量%:MFR=9g/10分) (ボンドファースト(登録商標)BF-2B)

エチレン-グリシジル メタクリレート-アクリル酸 メチル共重合体 (グリシジル メタクリレート含有量 $1\ 2$ 質量 %、酢酸ビニル 5 質量 %:MFR= $3\ g$ \diagup $1\ 0$ %)

(実施例1)

合成例 1 で得た液晶性ポリエステル 1 0 0 質量部に、エポキシ基含有エチレン共重合体(ボンドファースト(登録商標)BF - E) 5 質量部を混合し、さらに無機フィラーとしてミルドガラス繊維(MGF:セントラルガラス(株)製「EFH-7501」:繊維径 1 0 μ m、アスペクト比 1 0)を 6 7 質量部混合して樹脂組成物を調製した。そしてこの樹脂組成物を用い、 2 軸押出機(池貝鉄工(株)「PCM-30」)によって 3 4 0 $\mathbb C$ で造粒した。得られたペレットを日精樹脂工業(株)製射出成形機「PS40E5ASE」を用いて、シリンダー温度 3 5 0 $\mathbb C$ 、金型温度 1 3 0 $\mathbb C$ で射出成形し、 4 0 mm \times 3 0 m

[0084]

次に、この樹脂基板の表面をプラズマ処理し、さらにDCマグネトロンスバッタリング装置を使って金属層を形成した。すなわち、まず樹脂基板をプラズマ処理装置のチャンバー内にセットし、チャンバー内を真空引きして 10^{-4} Pa程度に減圧した後、チャンバー内に活性ガスとして N_2 を導入して流通させると共に、チャンバー内のガス圧を10 Paに制御し、この後、電極間にバワー300 Wの高周波電圧(RF:13.56 MHz)を30 秒間印加することによって、プラズマ処理を行った。さらに、チャンバー内の圧力が 10^{-4} Pa以下になるまで真空引きし、この状態でチャンバー内にアルゴンガスを0.1 Paのガス圧になるように導入した後、更に500 Vの直流電圧を印加することによって、銅ターゲットをボンバードし、樹脂基板の表面に400 n mの膜厚の銅の金属膜を形成した。

[0085]

この後、レーザ照射により金属層に幅 $5\,mm$ の剥離強度試験用バターンを施し、銅の金属膜の表面に電解メッキで銅メッキを施すことによって、厚み $1\,5\,\mu\,m$ の剥離強度試験用バターン回路を形成した。

[0086]

(実施例2~5)

合成例1で得た液晶性ポリエステル100質量部に対する、エポキシ基含有エチレン共重合体(ボンドファースト(登録商標)BF-E)の配合部数を表1のように設定する他は、実施例1と同様にして樹脂組成物を調製した。あとは実施例1と同様にして樹脂基板の成形、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

[0087]

(比較例1)

エポキシ基含有エチレン共重合体を配合しない樹脂組成物を用い、あとは実施例1と同様にして樹脂基板の成形、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった

[0088]

上記の実施例 $1 \sim 5$ 及び比較例の剥離強度試験用バターン回路について、万能試験機(島津製作所製「EG Test」)を用いて、単位幅あたりのピール強度(90 度ピール強度)を測定した。また実施例 $1 \sim 5$ 及び比較例の樹脂基板について、ASTM D648に準拠して荷重たわみ温度(DTUL)を測定し、1.82 MPaでの熱変形温度を求めた。これらの結果を表1に示す。

[0089]

【表 1】

(配合量は質量部)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例 5	比較例1
液晶性ポリエステ	合成例1	←	_	_	_	_
ル	100	,	,	,	,	`
エポキシ基含有エチ レン共重合体	BF-E	—	↓	←	←	
	5	10	1 5	2 0	2 5	_
無機フィラー(MGF)	6 7	←	←	+	←	←
ピール強度 (N/mm)	0.36	0.42	0.40	0.39	0.43	0.29
DTUL (°C)	266.0	259.6	255.4	243.9	232.0	279.0

[0090]

表1にみられるように、エポキシ基含有エチレン共重合体を配合しない液晶性ポリエステルを成形した比較例1の樹脂基板の回路密着性は低いが、実施例1~5のように液晶性ポリエステルにエポキシ基含有エチレン共重合体を配合することによって、回路密着性が向上することが確認される。

$[0 \ 0 \ 9 \ 1]$

(実施例6)

合成例2で得た液晶性ポリエステル100質量部に、エポキシ基含有エチレン共重合体(ボンドファースト(登録商標)BF-E)10質量部を混合し、さらに無機フィラーとして実施例1と同じミルドガラス繊維(MGF)を67質量部混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を用い、あとは実施例1と同様にして樹脂基板の成形、金属層の形成、剥離強度試験用バターン回路の形成を行なった。

[0092]

上記の実施例2及び実施例6について、上記と同様に剥離強度試験用バターン回路のピール強度(90度ピール強度)を測定した。結果を表2に示す。

[0093]

【表2】

(配合量は質量部)

	実施例2	実施例 6	
液晶性ポリエステ	合成例1	合成例2	
ル	100	100	
エポキシ基含有エチ	BF-E	←	
レン共重合体	1 0	←	
無機フィラー(MGF)	6 7	←	
ピール強度 (N/mm)	0.42	0.36	

$[0 \ 0 \ 9 \ 4]$

表2にみられるように、イミダゾール化合物の存在下で合成した液晶性ポリエステルを用いた実施例2のものは、イミダゾール化合物が存在しない状態で合成した液晶性ポリエステルを用いた実施例6のものよりも、回路密着性が高いことが確認される。

[0095]

(実施例7)

合成例1で得た液晶性ポリエステル100質量部に、エポキシ基含有エチレン共重合体(ボンドファースト(登録商標)BF-2C)15質量部を混合し、さらに無機フィラーとして実施例1と同じミルドガラス繊維(MGF)を67質量部混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を用い、あとは実施例1と同様にして樹脂基板の成形、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

[0096]

(実施例8~9)

エポキシ基含有エチレン共重合体として表3に示すものを用いるようにした他は実施例7と同様にして樹脂組成物を調製した。あとは実施例1と同様にして樹脂基板の成形、金属層の形成、剥離強度試験用バターン回路の形成を行なった。

$[0 \ 0 \ 9 \ 7]$

上記の実施例3及び実施例7~9について、上記と同様に剥離強度試験用バターン回路のピール強度(90度ピール強度)を測定し、また樹脂基板のDTULを測定した。結果を表3に示す。

[0098]

(配合量は質量部)

	実施例3	実施例7	実施例8	実施例9	
液晶性ポリエステ	合成例1	←	↓	←	
)V	100				
エポキシ基含有エチ	BF-E BF-2C		BF-7M	BF-2B	
レン共重合体	15		←	←	
無機フィラー(MGF)	6 7		4	←	
ピール強度 (N/mm)	0.40	0.41	0.40	0.38	
DTUL (C)	255.4	266.0	232.0	255.4	

[0099]

表3にみられるように、エポキシ基含有エチレン共重合体として分子中のエチレン単位の含有率が低いものを用いた実施例8に対して、分子中のエチレン単位の含有率が80%以上のエポキシ基含有エチレン共重合体を用いた実施例3、実施例7、実施例9のものは、樹脂基板のDTULが高く耐熱性が高いものであった。

$[0\ 1\ 0\ 0\]$

(実施例10)

合成例1で得た液晶性ポリエステル100質量部に、エポキシ基含有エチレン共重合体(ボンドファースト(登録商標)BF-E)10質量部を混合し、さらに無機フィラーとして実施例1と同じミルドガラス繊維(MGF)を67質量部混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして樹脂基板を作製した。

$[0\ 1\ 0\ 1\]$

そしてこの樹脂基板を、窒素雰囲気中で、300 ℃で3時間加熱処理した。尚、合成例 1 の液晶ポリエステルの流動開始温度は320 ℃(フローテスター(島津製作所社製、「 CFT-500型」)を用いて測定)であった。

$[0\ 1\ 0\ 2\]$

次に、実施例1と同様にして、この樹脂基板をプラズマ処理した後、金属層を形成し、 剥離強度試験用バターン回路の形成を行なった。

$[0\ 1\ 0\ 3\]$

(実施例11~13)

実施例10と同様にして樹脂基板を作製し、この樹脂基板を、窒素雰囲気中で、表4に示す温度で3時間加熱処理した。あとは、実施例1と同様にして、この樹脂基板をプラズマ処理した後、金属層を形成し、剥離強度試験用バターン回路の形成を行なった。

$[0\ 1\ 0\ 4\]$

(実施例14)

実施例10と同様にして樹脂基板を作製し、この樹脂基板を加熱処理しないで、あとは 実施例1と同様にして、樹脂基板をプラズマ処理した後、金属層を形成し、剥離強度試験 用パターン回路の形成を行なった。

[0105]

上記の実施例 $10\sim14$ について、上記と同様に剥離強度試験用パターン回路のピール強度(90度ピール強度)を測定し、樹脂基板のDTULを測定した。また樹脂基板の1GHzにおける誘電正接($tan\delta$)を測定した。すなわち、RFインピーダンス/マテリアルアナライザ(HP 4291A)を用いて、RF I-V法によりインピーダンスを測定し、これより誘電正接を求めた。さらに、樹脂基板のはんだ耐熱温度を測定した。すなわち、試料をはんだ浴に60秒間浸漬したときに、変形を生じるはんだ浴の限界温度を測定し、これをはんだ耐熱温度とした。これらの結果を表 4に示す。

$[0\ 1\ 0\ 6\]$

(配合量は質量部)

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	
液晶性ポリエステ	合成例1	•	_	_	_	
ル	100	,	,	,	`	
エポキシ基含有エチ	BF-E	-	<u>-</u>	_	_	
レン共重合体	1 0	,	`	,		
無機フィラー(MGF)	6 7	←	←		←	
熱処理雰囲気	N ₂		←	←	_	
熱処理条件	300℃-3h	260℃-3h	240℃-3h	200℃-3h	_	
ピール強度(N/mm)	0.53	0.49	0.45	0.43	0.42	
tan δ (×10 ⁻³)	5. 13	5. 22	5.46	6.00	6.73	
$DTUL\ (\mathfrak{C})$	>300	290	278	265.5	259.6	
はんだ耐熱温度(℃)	3 3 0	310	3 1 0	3 1 0	300	

$[0\ 1\ 0\ 7\]$

表4にみられるように、熱処理を行なわない実施例14に比べて、熱処理を行なった実施例 $10\sim13$ のものは、回路密着性が向上し、また誘電正接($tan\delta$)が小さくなって高周波特性が向上することが確認され、さらに耐熱性も向上することが確認される。

[0108]

(実施例15)

$[0\ 1\ 0\ 9\]$

(実施例16~19)

無機繊維フィラーのミルドガラス繊維(MGF:セントラルガラス(株)製「EFH-7501」)として、繊維径及びアスペクト比が表5のものを用いるようにした他は、実施例15と同様の組成で樹脂組成物を調製した。そしてこの樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして樹脂基板の成形、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

$[0\ 1\ 1\ 0\]$

(実施例20~22)

無機繊維フィラーのミルドガラス繊維(MGF:セントラルガラス(株)製「EFH-7501」)として、繊維径及びアスペクト比が表5のものを用いるようにした他は、実施例15と同様の組成で樹脂組成物を調製した。そしてこの樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして樹脂基板の成形、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

$[0\ 1\ 1\ 1\]$

上記の実施例15~22について、上記と同様に剥離強度試験用バターン回路のピール強度(90度ピール強度)を測定し、また樹脂基板のウェルドラインの強度評価を行なっ

た。ウェルドラインの強度を評価するにあたっては、まず図1に示すような寸法の樹脂基板のテストサンプル1(厚み0.6mm)を射出成形した。図1において2はピンゲート(ϕ 3mm)、3はウェルドラインである。そしてこのテストサンプルを250℃の窒素置換雰囲気で3時間加熱処理し、クラックが生じたものを「X」、クラックが生じなかったものを「 \bigcirc 」と評価した。尚、ピール強度は250℃の窒素置換雰囲気で3時間加熱処理した後の測定値である。これらの結果を表5に示す。

$[0\ 1\ 1\ 2]$

【表5】

(配合量は質量部)

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
波見	被晶性ポリエステル	合成例1	-	-	£	
MX HH	圧がりエステル	100	,	,	,	,
	キシ基含有エチレ	BF-E	-	_	_	_
ン共	重合体	1 0	,	,	,	
無	MGF	3 0		←	←	←
機	(繊維径)	ϕ 10 μ m	←	←	ϕ 6 μ m	ϕ 15 μ m
イ	(アスペクト比)	5	10	5 0	1 0	1 0
ラ	ウィスカ	5 0	↓	←	←	
	タルク	2 0	. ↓	.	←	←
ピー	ル強度 (N/mm)	0.37	0.41	0.41	0.43	0.39
ウエ	ルドライン強度評価	0	0	0	0	0

-		etyte toloo	etable total	etrate teloo	
		実施例20	実施例21	実施例22	
被晶性ポリエステル		合成例1	←		
NA BE	日本ペラエステル	100	,	,	
	キシ基含有エチレ	BF-E	-		
ン共	重合体	1 0	,	,	
無	MGF	3 0	←	←	
	(繊維径)	ϕ 10 μ m	←	ϕ 20 μ m	
機フィラ	(アスペクト比)	3	100	1 0	
ラ	ウィスカ	5 0	ţ	←	
	タルク	2 0		↓	
ピール強度 (N/mm)		0.33	0.43	0.33	
ウエ	ルドライン強度評価	×	×	×	

$[0\ 1\ 1\ 3\]$

表5にみられるように、繊維状フィラーとして、繊維径6~15 μ m、アスペクト比5~50のものを用いた実施例15~19の樹脂基板にはウェルドラインにクラックが発生せず、繊維状フィラーによる補強効果を高く得ることができるが、繊維径やアスペクト比がこの範囲から外れる実施例20~22のものでは、樹脂基板のウェルドラインにクラックが発生し、繊維状フィラーによる補強効果を高く得ることができないことが確認される

$[0\ 1\ 1\ 4\]$

(実施例23)

[0115]

(実施 例 2 4 ~ 2 7)

ウィスカの配合部数を表6のように設定する他は、実施例23と同様の組成で樹脂組成物を調製した。そしてこの樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして樹脂基板の成形、金属層の形成、剥離強度試験用バターン回路の形成を行なった。

$[0\ 1\ 1\ 6\]$

上記の実施例 $23 \sim 27$ について、上記と同様に剥離強度試験用バターン回路のピール強度(90度ピール強度)を測定し、また樹脂基板の線膨張率を測定した。線膨張率の測定は、射出成形により80 $mm \times 80 mm \times \mathbb{Z}$ 及3mmの寸法の成形品を成形し、成形品の中央部から成形の際の樹脂流れの流動方向(MD)で5mm、流動直交方向(TD)で 10mmの大きさにテストピースを切り出し、このテストピースをTMA測定することによって行なった。尚、ピール強度は250 の窒素置換雰囲気で3 時間加熱処理した後の測定値である。これらの結果を表6 に示す。

[0117]

【表 6】

(配合量は質量部)

	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	
液晶性ポリエステル	合成例1	*	4	_	_	
松田圧かりエヘノル	100	•	,	,	,	
エポキシ基含有エチレ	BF-E	↓	↓	_	←	
ン共重合体	1 0	,	ζ	,		
無機フィラー(ウィスカ)	2 5	6 7	100	2 3 3	290	
ピール強度 (N/mm)	0.45	0.43	0.43	0.33	0.30	
線膨張率(MD/TD)	19/28	1 ዓ / 1 ጸ	9/14	7/19	5/10	
×10 ⁻³ /℃	10/20	10/10	J / 1 4	1/12	0/10	

[0118]

表6にみられるように、ウィスカを液晶性ポリエステル100質量部に対して20~235質量部の範囲で含有する実施例23,24,25,26の樹脂基板は、金属箔の密着性を確保しつつ線膨張率を低くすることができるが、ウィスカの配合量が過剰であると、実施例27のように線膨張率は低くすることができるが、金属箔の密着性が低くなることが確認される。

$[0\ 1\ 1\ 9\]$

(実施例28)

[0120]

(実施例29~32)

ウィスカ及びタルクの配合部数を表7のように設定する他は、実施例28と同様の組成で樹脂組成物を調製した。そしてこの樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして樹脂基板の成形、金属層の形成、剥離強度試験用バターン回路の形成を行なった。

[0121]

上記の実施例28~32について、上記と同様に剥離強度試験用バターン回路のピール強度(90度ピール強度)を測定し、また上記と同様に樹脂基板の線膨張率を測定した。尚、ピール強度は250℃の窒素置換雰囲気で3時間加熱処理した後の測定値である。これらの結果を表7に示す。

[0122]

【表 7】

(配合量は質量部)

	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	
液晶性ポリエステル	合成例1	_	ļ	ļ	←	
成曲はやうエハブル	100	,	,	,	,	
エポキシ基含有エチレ	BF-E	_		4	4	
ン共重合体	1 0	,	,	,	·	
無機フィラー(ウィスカ)	9 0	8 0	7 0	6 0	5 0	
無機フィラー(タルク)	1 0	2 0	3 0	4 0	5 0	
ピール強度 (N/mm)	0.45	0.44	0.38	0.33	0.30	
線膨張率(MD/TD)	10/13	12/14	13/16	15/18	18/18	
×10 ⁻³ ∕℃	10/10	12/14	10/10	10710	10/10	

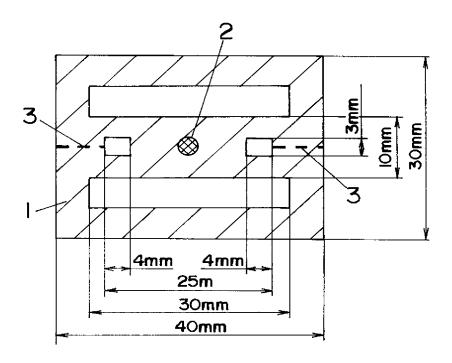
$[0 \ 1 \ 2 \ 3]$

表7にみられるように、板状無機フィラーであるタルクを配合した実施例 $28\sim32$ のものは、前記の実施例 $24\sim27$ のものと比較して、成形樹脂の流動方向(MD)と流動直交方向(TD)の熱膨張率の差が小さく、線膨張率の異方性を低減できることが確認される。またタルクの配合量が液晶性ポリエステル100質量部に対して $10\sim40$ 質量部の範囲で含有される実施例 $28\sim31$ のものは金属箔の密着性を確保することができるが、実施例32のようにこの範囲を超えてタルクが配合されると、金属箔の密着性が低下することが確認される。

【図面の簡単な説明】

$[0 \ 1 \ 2 \ 4]$

【図1】ウエルドラインの強度評価に用いるテストサンプルの平面図である。



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 液晶性ポリエステルの優れた耐熱性、機械的特性、電気的特性を保持しつつ、表面の粗面化を行なう必要なく、回路密着性に優れた成形回路基板を提供する。

【解決手段】 プラズマ処理された樹脂基板の表面に物理蒸着法で金属層が被覆形成された成形回路基板に関する。樹脂基板は、液晶性ポリエステル 100 質量部に対して、分子中にエチレン単位を $50\sim99.9$ 質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルエーテル単位の少なくとも一方のエポキシ基含有エチレン単位を $0.1\sim30$ 質量%含むエポキシ基含有エチレン共重合体が $0.1\sim25$ 質量部配合された樹脂組成物を成形して得られたものである。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 0 5 8 3 2 19900830 新規登録 5 9 1 2 1 8 1 9 0

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社 000002093

新規登録 599038787

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住友化学工業株式会社0000002093 20041001 名称変更 599038787

東京都中央区新川二丁目27番1号住友化学株式会社